

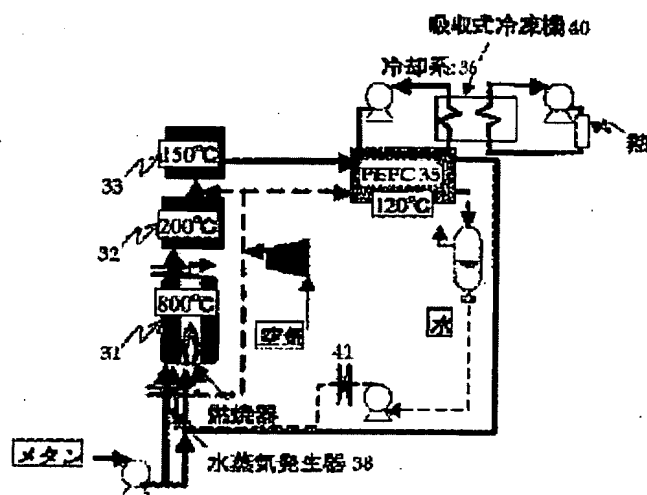
PROTON CONDUCTOR AND FUEL CELL USING THE SAME

Patent number: JP2003123791
Publication date: 2003-04-25
Inventor: WATANABE MASAYOSHI; MITSUSHIMA SHIGENORI;
TAKEOKA TAKAKAZU; NODA AKIHIRO; KUDO KENJI;
SAKAMOTO RIYOUGO
Applicant: WATANABE MASAYOSHI; MITSUSHIMA SHIGENORI;
TAKEOKA TAKAKAZU
Classification:
- International: (IPC1-7): H01M8/06; H01M8/02; C08F2/44; H01B1/06;
H01M8/10
- european:
Application number: JP20010310938 20011009
Priority number(s): JP20010310938 20011009

Report a data error here

Abstract of JP2003123791

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a proton conductor capable of attaining proton conductivity of 10^{-2} S cm $^{-1}$ in a dry condition, that is, in a non-humidity condition at 100 deg.C or more and to provide a polymer solid electrolyte fuel cell using the proton conductor as an electrolyte. **SOLUTION:** The electrolyte prepared by combining ionic liquid and Bronsted- Lowry acid serving as a proton donor together into a complex shows nonaqueous proton conductivity at 100 deg.C or more. In this way, a temperature of the solid polymer fuel cell PEFC 35 is increased and cold can be supplied with it is connected to an absorption-refrigerator 40, and heat for generating steam to be supplied to a reformer 31 can be obtained. Consequently, system efficiency can be improved.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-123791

(P2003-123791A)

(43) 公開日 平成15年4月25日 (2003. 4. 25)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト ⁷ (参考)
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	P 4 J 0 1 1
C 0 8 F 2/44		C 0 8 F 2/44	B 5 G 3 0 1
H 0 1 B 1/06		H 0 1 B 1/06	A 5 H 0 2 6
H 0 1 M 8/10		H 0 1 M 8/10	5 H 0 2 7
// H 0 1 M 8/06		8/06	Z
審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 9 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-310938(P2001-310938)

(22) 出願日 平成13年10月9日 (2001. 10. 9)

特許法第30条第1項適用申請有り

(71) 出願人 501393221

渡邊 正義

神奈川県横浜市西区西戸部町2-190-3
-401

(71) 出願人 501393232

光島 重徳

神奈川県鎌倉市岡本1188-4-3-403

(71) 出願人 501393243

竹岡 敬和

神奈川県横浜市港北区太尾町59-4-501

(74) 代理人 100087631

弁理士 滝田 清暉 (外1名)

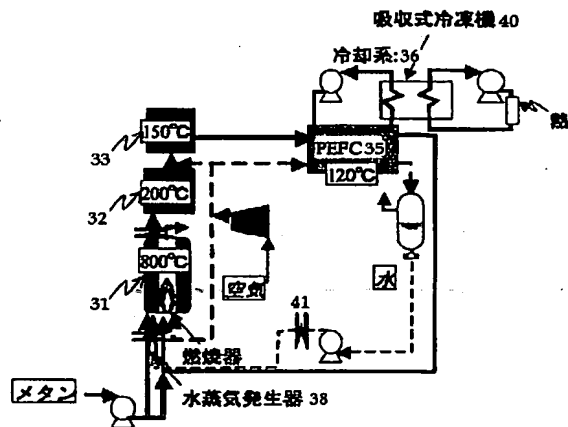
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロトン伝導体及びこれを用いた燃料電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 乾燥状態、即ち、100℃以上の無加湿条件で 10^{-2} S cm⁻¹以上のプロトン伝導性を達成することのできるプロトン伝導体を提供し、更に、このプロトン導電体を電解質として利用する高分子固体電解質形燃料電池を提供する。

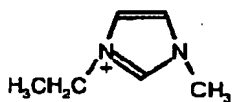
【解決手段】 イオン性液体とプロトン供与体であるブロンステッド-ロウリィ酸とを組み合わせることで、得られた電解質が100℃以上の温度で非水系のプロトン伝導性を示す。これにより、固体高分子燃料電池 (PEFC) 35の温度が高くなるため、吸収式冷凍機40と接続して冷熱を供給でき、また改質器31に供給する水蒸気を発生させるための熱を得ることができ、システム効率を高めることができる。



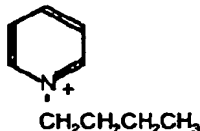
【特許請求の範囲】

【請求項1】 イオン性液体及びプロトン供与体から成るプロトン伝導体であって、該イオン性液体が4級アンモニウム及びアニオンから成り、該プロトン供与体がブロンステッド-ロウリ酸であるプロトン伝導体。

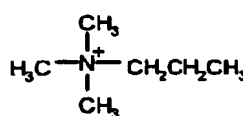
【請求項2】 前記4級アンモニウムがイミダゾリウム、ピリジニウム、又は $N^+R^1R^2R^3R^4$ （式中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれアルキル基、アリール基、又はアラルキル基を表し、また R^3 及び R^4 がシクロアルキル*



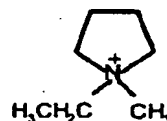
EMI



BP

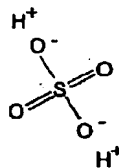
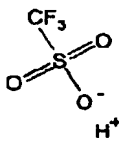
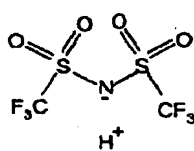


TMPA

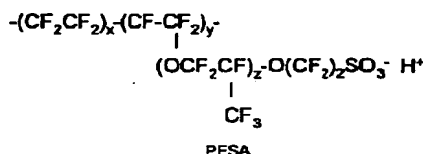


P12

のいずれかで表され、前記ブロンステッド-ロウリ酸※ ※が下記化学式

H₂SO₄CF₃SO₃H(HTF)

HTFSI



PFSA

（式中、 x 、 y 及び z はそれぞれ正数を表す。）のいずれか又はトリストリフルオロメチルスルホンメチド酸(HTFSM)である請求項1～3のいずれか一項に記載のプロトン伝導体。

【請求項5】 前記プロトン伝導体が更に高分子を含んで成り、該プロトン伝導体が、4級アンモニウム、アニオン、該高分子のモノマー、及びプロトン供与体の混合物を重合させることにより得られた請求項1～4のいずれか一項に記載のプロトン伝導体。

【請求項6】 前記高分子が付加重合物であり、前記混合物に重合開始剤を混合し及び／又は前記混合物を加熱することにより前記モノマーを重合させる請求項5に記載のプロトン伝導体。

【請求項7】 請求項1～6のいずれか一項に記載のプロトン伝導体を電解質として用いる燃料電池。

【請求項8】 電解質をアノードとカソードで挟み、更にこれらを別々の導電性セパレータで挟み、該各セパレータのアノード側及びカソード側にそれぞれガス流路を設け、該アノード側のセパレータ中のガス流路に燃料を流し、該カソード側のセパレータ中のガス流路に酸化剤を流す燃料電池であって、該電解質が請求項1～6のいずれか一項に記載のプロトン伝導体であり、該アノード及び該カソードが該電解質及び白金触媒から成ることを特徴とする燃料電池。

【請求項9】 請求項7又は8に記載の燃料電池又はこの燃料電池を複数積層した積層物、これを冷却する手段、及び該冷却手段から熱を取り出す手段から成る燃料

*基を形成してもよい。）で表される請求項1に記載のプロトン伝導体。

【請求項3】 前記アニオンが $AlCl_4^-$ 、 $AlCl_2Cl^-$ 、 $AlCl_2Cl^-$ 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(CF_3SO_2)C^-$ 、であり、前記ブロンステッド-ロウリ酸がスルホン酸基又はリン酸基を有する請求項1又は2に記載のプロトン伝導体。

【請求項4】 前記4級アンモニウムが下記化学式

電池システムであって、前記燃料に一酸化炭素濃度を低減させた合成ガスを用い、前記酸化剤に空気を用い、かつ前記燃料電池運転時の温度が100℃以上である燃料電池システム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、電池や電解などの電気化学デバイスに用いることのできるプロトン伝導体、並びにこのプロトン伝導体を電解質として用いる燃料電池及び燃料電池の応用システムに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来の高分子固体電解質形燃料電池の電解質膜にはパーフルオロカーボンスルホン酸膜などが用いられている（特開平7-90111号）。パーフルオロカーボンスルホン酸膜は、膜内に含まれる水がプロトン伝導パスとなるため、乾燥状態、とくに100℃以上の作動条件下では使用することができないという欠点がある（J. Sumner et al., J. Electrochem. Soc., 145, 107 (1998)）。乾燥状態でのプロトン伝導性を向上させるために、特に有機重合体にプロトン導電性付与剤を含有させて高温動作を達成する試みもなされている（特開2001-35509）。これ以外にも、シリカ分散パーフルオロスルホン酸膜（特開平6-111827）、無機-有機複合膜（特開2000-90946）、リン酸ドーブグラフト膜（特開2001-213987）等これを解決するために様々な試みがなされている。しかし、これら従来技術の膜は通常のパーフルオロスルホン酸膜と比較して、乾燥状態でのプロトン伝導性

は向上されているものの、100℃以上の無加湿条件下で高分子固体電解質形燃料電池用の電解質膜として使用できる $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 以上のプロトン伝導性は達成されていない。

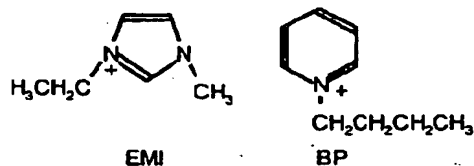
【0003】一方、本発明者らは、このような電解質の材料としてイオン性液体に注目した。イオン性液体は常温溶融塩や室温溶融塩とも呼ばれ、不揮発性、イオン伝導性、熱安定性、電気化学的安定性に優れた液体であり（特開平11-297355、特開平08-245493、特開平10-092467、特開平10-168028等）、イオン性液体を用いたイオン伝導性の高分子膜の検討も行われている（特開2001-167629、特開平07-118480、特開平08-245828、特開平10-265673、特開平10-265674、Journal of The Electrochemical Society, 147 (1) 34-37 (2000)）。これらのイオン性液体及びイオン性液体を応用したイオン伝導体では、キャパシタ、二次電池、太陽電池、燃料電池などへの応用が期待されているが、イオン性液体を構成するイオン、あるいはリチウム二次電池への応用のためのリチウムイオン伝導性は確認されているものの、水素-酸素型燃料電池に不可欠なプロトン伝導性は確認されていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、乾燥状態、即ち、100℃以上の無加湿条件下で $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 以上のプロトン伝導性を達成することのできるプロトン伝導体を提供し、更に、このプロトン伝導体を電解質として利用する高分子固体電解質形燃料電池を提供することを目的とする。このような燃料電池は、排熱を利用して燃料電池へ水素を供給するための改質器に必要な水蒸気を発生させたり、排熱を利用した吸収式冷凍機を用いた冷熱供給システムを提供することができる。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、イオン性液体とプロトン供与体であるブロンステッド-ロウリイ酸とを組み合わせることで複合化することにより、得られた電解質が100℃以上の温度で非水系のプロトン伝導性を示すことを見出した。即ち、本発明は、イオン性液体及びプロトン供与体から成るプロトン伝導体であって、該イオン性液体が4級アンモニウム及びアニオンから成り、該プロトン供与体がブロンステッド-ロウリイ酸であるプロトン伝導体である。また、本発明は、このプロトン伝導体を電解質として用いる燃料電池である。更に、本*



のいずれかで表されるものが好ましい。

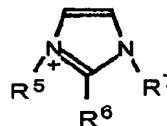
【0008】本発明で用いるアニオンに特に制限はない

* 発明はこの燃料電池又はこの燃料電池を複数積層した積層物、これを冷却する手段、及び該冷却手段から熱を取り出す手段から成る燃料電池システムであって、前記燃料に一酸化炭素濃度を低減させた合成ガスを用い、前記酸化剤に空気を用い、かつ前記燃料電池運転時の温度が100℃以上である燃料電池システムである。この冷却手段及び熱を取り出す手段には、通常当該分野で用いられる冷凍機や熱交換器又はこれらの同等品が用いられる。

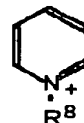
【0006】

【発明の実施の形態】本発明のプロトン伝導体はイオン性液体及びプロトン供与体から成る。このイオン性液体は4級アンモニウム及びアニオンから成る。本発明で用いる4級アンモニウムは、イミダゾリウム、ピリジニウム、又は $\text{N}^+ \text{R}^1 \text{R}^2 \text{R}^3 \text{R}^4$ のいずれかの形態をとる。式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ はそれぞれアルキル基、好ましくは炭素数4以下のより好ましくは直鎖のアルキル基、アリール基、好ましくはフェニル基又はアラルキル基、好ましくはベンジル基を表す。また R^3 及び R^4 はシクロアルキル基を形成してもよく、特に炭素数が2以下の側鎖を有していてもよい炭素数が7以下、特に4のシクロアルキル基を形成してもよい。

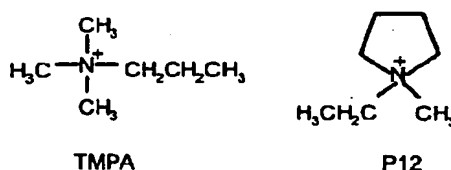
【0007】イミダゾリウムは下式



で表され、式中、 R^5 、 R^6 及び R^7 はそれぞれ水素又はアルキル基であり、このアルキル基は好ましくは炭素数が4以下であり、より好ましくは直鎖である。ピリジニウムは、下式



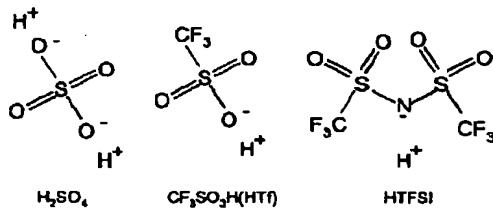
で表され、式中、 R^8 は水素又はアルキル基であり、このアルキル基は好ましくは炭素数が4以下であり、より好ましくは直鎖である。このような4級アンモニウムの中で、特に下記化学式



が、 AlCl_4^- 、 Al_2Cl_7^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 (CF_3S)

O_2^- 、 N^- 、 $(CF_3SO_2)^-$ 、 C^- を用いるのがよい。

【0009】イオン性液体は、例えば、4級アンモニウムカチオンを用いる場合、4級アンモニウムのハロゲン化物とアニオン種の銀塩、リチウム塩を等モル量混合させてイオン交換、精製することにより得られる。生成するハロゲン化銀、ハロゲン化リチウムを十分除去するために適当な溶媒、例えばEMITFSIの場合には水で洗浄して精製することが好ましい。イオン性液体は上記の4級アンモニウム（カチオン）及びアニオンを単に混合することにより得られる。この4級アンモニウムとアニオンとは任意の比で混合可能であるが、イオン性液体として機能するためには等当量で混合する。但し、この比は等当量から5%程度ずれてもよい。

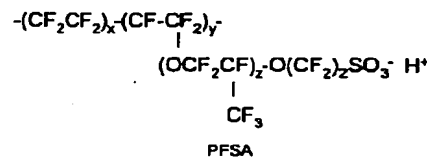


(式中、 x 、 y 及び z はそれぞれ正数を表す。)のいずれかで表されるものや、トリストリフルオロメチルスルフォニルメチド酸(HTFSM)がより好ましく、HTf、HTFSI及びHTFSMが特に好ましい。

【0011】イオン性液体とプロトン供与体は任意の比で混合可能であるが、プロトン供与体が過剰となるとプロトンの移動度が低くなり、プロトン伝導性が低くなったり、イオン性液体の特徴である耐熱性が低下する。従って、4級アンモニウムに対してプロトン供与体が等当量以下、特に0.01~0.5当量であることが好ましい。

【0012】また、本発明のプロトン伝導体はイオン性液体及びプロトン供与体に加えて、更に高分子を含んでもよい。イオン性液体とブロンステッド・ロウリィ酸からなる電解質膜の作製方法は、本実施例のようなブロンステッド・ロウリィ酸基を有する高分子を溶媒に分散させた溶液からのリキャスト法のほかに、PFSA膜、ポリスチレンスルホン酸膜に代表されるブロンステッド・ロウリィ酸基を有する高分子膜にイオン性液体を含浸させる方法、特開平8-245828に開示されているイオン性液体と相溶性の高い高分子のモノマー、イオン性液体と重合開始剤を混合して製膜を行うその場合重合の応用のイオンゲル膜を用いることができる。すなわちイオン性液体と相溶性が高く、熱的に安定なHTFSI（ビストリフルオロメチルスルフォニルアミド酸）、HTf等のブロンステッド・ロウリィ酸を加えたイオン性液体と高分子モノマー及び重合開始剤を混合して製膜するブロンステッド・ロウリィ酸添加イオンゲル膜である。高分子モノマーの例として、メタクリル酸メチル(MMA)及びエチレングリコー

*【0010】プロトン供与体は、ブロンステッド・ロウリィ酸である。このブロンステッド・ロウリィ酸としては、リン酸、硫酸、スルホン酸、無機固体酸、及びこれらの誘導体を用いることができる。この中で、本発明のプロトン伝導体を構成した場合に、スルホン酸を用いるとその動作温度は約150℃までであり、リン酸を用いるとその動作温度は約200℃であるため、これらが好ましい。また、スルホン酸は解離度が高いため特に好ましい。また、イオン半径（イオンの嵩）に対する電荷があまり小さいものはプロトン供与体としての機能が弱く、一方これが余り大きいものは強すぎて適当ではない。即ち、本発明のブロンステッド・ロウリィ酸としては下記化学式



ルジメタクリレート(EQMA)の混合物、重合開始剤としてはアズビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキサイド、ジベンゾイルジスルフィド等がある。高分子モノマーとイオン性液体のモル比は10:1~3:7程度が好ましい。

【0013】また、電極（アノードとカソード）はいかなる電極をも用いることが出来るが好ましくは、白金等の貴金属触媒を担持した炭素、イオン性液体及びプロトン供与体、並びに必要なに応じてPTFE等を混合して、これをカーボンペーパー上に塗布し、これを乾燥焼成することにより作製する。上記の電解質膜をこの2枚の電極で挟み、これを120~150℃でホットプレスすることにより、電極/電解質膜接合体を作製することが出来る。

【0014】本発明の燃料電池は上記のプロトン伝導体を電解質として用いる。この燃料電池はアノード側に燃料、好ましくは水素又は炭化水素を流し、カソード側に酸化剤、好ましくは酸素又は空気を流すように構成される（特開平05-326010、特開2000-315507、特開2001-176521等）。特に、図1~3で示すように、電解質をアノードとカソードで挟み、更にこれらを別々の導電性セパレータで挟み、該各セパレータのアノード側及びカソード側にそれぞれガス流路を設け、該アノード側のセパレータ中のガス流路に燃料を流し、該カソード側のセパレータ中のガス流路に酸化剤を流す燃料電池であって、該電解質が上記のプロトン伝導体であり、該アノード及び該カソードが該電解質及び白金触媒から成ることを特徴とする燃料電池が好ましい。このセパレータとしては多孔質のカーボクロスやカーボンペーパーが好ましく、こ

の構造においてこの2つのセパレータは導通しないように構成される。

【0015】この燃料電池の一例を図1に示す。本発明のプロトン伝導体27、アノード28及びカソード29から成る電極/電解質膜接合体20を、グラファイト製セパレータ21及び22で挟み、燃料電池を構成する。これら各セパレータ21及び22は、その片面に燃料又は酸素を流通させるためのガス流路を有し、このガス流路はそれぞれアノード28及びカソード29に接するように設けられている。この燃料電池は銅製端子板23を介してステンレス製端板24で挟まれて固定される。両側のステンレス製端板24は絶縁碍子付きのボルト25で締め付ける。これらセパレータ21、22及び銅製端子板23及びステンレス製端板24を貫通してアノード側とカソード側にそれぞれガス入口と出口が設けられており、燃料ガス及び酸化体ガスはそれぞれこれらを通して電極に接しながら流通する。アノード28側には燃料（水素等）流し、カソード29側には酸化体（酸素等）を流す。このような燃料電池のユニットを通常は必要に応じて複数積層して用られる。

【0016】本発明の燃料電池は、水の沸点以上の120℃において、無加湿水素燃料及び酸素（空気）を供給することにより、良好な性能が得られる。したがって、従来システムと異なるシステムを構築できる。図2に天然ガス、都市ガス等を原燃料とする従来システムを示す。従来システムでは、改質器31に原燃料と水蒸気を供給して、合成ガスに改質し、合成ガスに含まれる一酸化炭素濃度を低下させるために、シフト反応器32、選択酸化器33で処理をした後、加湿器34で湿度調整を行ってPEFC（固体高分子燃料電池）35に燃料を供給する。燃料電池の排燃料ガスを燃焼器39で燃焼させて改質器31の反応熱とする。PEFC35は冷却系36で温度制御され、排熱は冷却器/熱利用37で温熱として排出される。冷却器/熱利用37での利用可能な温度は60～80℃程度となる。これに対して、本発明の燃料電池を用いたシステムでは図3に示すように加湿器34（図2）が不要となり、これに伴い制御系も含めて簡素化され、低コスト化が図れる。またPEFC35の温度が高くなるため、吸収式冷凍機40と接続して冷熱を供給することができる。また、熱交換器41と冷却系36とを接続することにより改質器31に供給する水蒸気を発生させるための熱を得ることができ、システム効率を高めることができる。

【0017】

【発明の効果】本発明は、イオン性液体とプロトン供与体であるブロンステッドローウリ酸とを組み合わせることにより全く新規なプロトン伝導体を提供するものである。このプロトン伝導体は、乾燥状態、即ち、100℃以上の無加湿条件で 10^{-1} S cm⁻¹以上のプロトン伝導性を達成することができる。更に、このプロトン伝導体を電解質として利用する高分子固体電解質形燃料電池は100℃以上の無加湿条件で機能することが可能であり、こ

の燃料電池を利用すれば、排熱を利用して燃料電池へ水素を供給するための改質器に必要な水蒸気を発生させたり、排熱を利用した吸収式冷凍機を用いた冷熱供給システムを提供することができる。

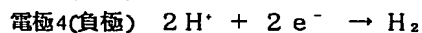
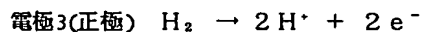
【0018】

【実施例】以下、実施例にて本発明を例証するが、本発明を限定することを意図するものではない。

実施例1

本実施例においては、イオン性液体とブロンステッドローウリ酸の混合系がプロトン伝導体として機能するかどうかをEMITFSI-HTf（トリフルオロメタンスルホン酸）系を用いて確かめた。EMIBr（ソルベントイノベーション（Solvent Innovation）社製）を2-プロパノール（和光純薬特級）と酢酸エチル（和光純薬特級）の混合溶媒（体積比1:1）に30重量％で溶解させた後、再結晶させて精製した。精製したEMIBrとLiTFSI（アルドリッチ（Aldrich）社製）を等モル水中に90重量％で混合し、オイルバスを用いて70℃で24時間攪拌しながら反応させた。反応後の溶液を水で洗浄した。生成したEMITFSIは水に対する相溶性が1％以下なので、油層として抽出した。生成物（EMITFSI）の物性は、融点-17～-15℃、分解温度（10％重量減少温度）417℃、密度1.512 g cm⁻³（30℃）、粘度27.2 mPa s（30℃）であった。

【0019】図4に示すU字の耐熱ガラス製セル1に、上記のようにして得たEMITFSIに対して、14重量％のHTf（和光純薬製、純度98％）を攪拌混合した試料2を入れ、セル1の両側に白金電極3及び白金電極4を配置し、白金電極3の側のバブリング管5に水素あるいは窒素を流通させた。電極3が正極、電極4が負極となるように直流電源6を接続して通電試験を行った。通電試験の結果を図5に示す。バブリング管5に水素を流通させたとき、電極3と電極4の間の電圧に比例して電流が流れ、電極4からガス発生が観察された。これに対して、バブリング管5に窒素を流通したときはほとんど電流は流れなかった。バブリング管5に水素を流通させることにより、H₂雰囲気では各電極で下式



で示す反応が起こるが、窒素を流通したとき（N₂雰囲気）には電極反応物質が存在しないためであると考えられる。すなわち、イオン性液体とブロンステッドローウリ酸の混合系がプロトン伝導体として機能することが分かった。

【0020】実施例2

イオン性液体とブロンステッドローウリ酸の混合系がプロトン伝導度を測定するために、図6に示すセルを用いて測定を行った。実施例1で調製したEMITFSIに対して、4.7重量％及び14重量％のHTf（和光純薬製、純度98％）を攪拌混合した2種類の試料を用いた。この試料を挿入したセルの両側にルギン管16及びルギン管16'を取

り付け、ルギン管16及び16'内にそれぞれ基準極17及び17'を収めた。また電極14側にもバブリング管15'を取り付け、バブリング管15及び15'から水素を流通させた。直流電源16により電極13及び電極14の間で通電し、基準極17及び17'の間の電圧を計測することによりルギン管16と16'間の距離18の電圧降下を測定し、オームの法則によりイオン性液体とブロンステッド・ロウリエ酸の混合系がプロトン伝導度を求めた。測定結果を図7に示す。温度が高くなると、プロトン伝導性が大きくなる傾向を示し、100℃におけるプロトン伝導度は約0.04 S cm^{-1} と常温における水溶液電解質に匹敵する値であり、非水系環境において優れたプロトン伝導体であることが分かった。

【0021】実施例3

イオン性液体とブロンステッド・ロウリエ酸からなる電解質膜を作製、評価した。イオン交換容量が0.91 ~ 1.1 meq g^{-1} のパーフルオロスルホン酸(PFSA)溶液をブロンステッド・ロウリエ酸と高分子が結合した化合物原料として用いた。イオン交換容量が0.91 meq g^{-1} のPFSA溶液はNafion溶液(アルドリッチ(Aldrich)社製、5重量%PFSA、15重量%水・メタノール溶媒)、1.0 meq g^{-1} 及び1.1 meq g^{-1} のPFSA溶液は旭化成社製アジプレックス(5重量%PFSA、15重量%水・メタノール溶媒)溶液である。イオン性液体として用いたEMITFSIは実施例1記載の方法で入手、調製した。EMITFSIはアルドリッチ社製、純度97%を用いた。PFSA溶液と溶液中のPFSAに対して10~30重量%のEMITFSIあるいはEMITFを混合、攪拌した後、耐熱ガラス製シャーレ上にキャストして、80~150℃で乾燥、熱処理を行いPFSA系の電解質膜とした。

【0022】図8にはPFSA溶液に30重量%のEMITFSIを混合して作製したPFSA-イオン性液体複合膜中に含まれるEMITFSIの量とPFSA溶液のイオン交換容量(カタログ値)との関係を示す。熱処理温度は150℃である。イオン交換容量の大きいPFSAの方がEMITFSI含有量は高かった。また、イオン交換容量0.91 meq g^{-1} のPFSA溶液に30重量%のメタノールを加えた溶媒を用いることにより

(図8の○印)、EMITFSI含有量は上昇した。これらの膜の熱安定性を評価するために、熱重量測定を行った結果を図9に示す。熱重量測定には真空理工社製TCD-9600を用いてアルゴン雰囲気中で5℃/分で昇温しながら重量変化を測定した。EMITFSIの混合量が高く、熱処理温度が高いほうが、重量減少率が小さい。また、メタノールを加えた溶媒では、さらに重量減少率が小さい。熱安定性を高めるためには、複合膜を作製するときに、イオン性液体の含有率が高くなるように、メタノールを加えて蒸発しやすい溶媒を使用する、十分に溶媒を蒸発させるために高い温度で熱処理をするなどの方法が有効である。250℃以上の温度では、イオン性液体を加えないPFSAは急激に重量減少しており、スルホン基の分解等の劣化が起きているのに対して、イオン性液体を含有する系で

は、250℃からの急激な重量減少は見られず、イオン性液体が存在することにより、PFSA膜自体の耐熱性も向上する。

【0023】図10にはPFSA-EMITFSI複合膜、PFSA-EMITF複合膜及びPFSA膜のプロトン伝導性の測定結果を示す。測定は乾燥水素雰囲気中での直流4端子法を用いた。PFSA膜は昇温過程で、保持していた水が蒸発して、急激にプロトン伝導性が失われ、降温過程では不可逆の挙動を示した。PFSA膜は本来透明のフィルム状であるが、抵抗測定試験終了後のPFSA膜は茶色に変色した。これに対して、PFSA-TFSI複合膜及び、PFSA-EMITF複合膜はアルレニウス則に従って温度が高くなるとプロトン伝導度も高くなり、降温時にも可逆の挙動を示した。これらのイオン性液体とブロンステッド・ロウリエ酸の複合膜は温度が高くなるとプロトン伝導度が大きくなる傾向を示し、とくにPFSA-TFSI複合膜では100℃以上の温度領域で燃料電池用電解質膜として十分な 10^{-1} S cm^{-1} 以上のプロトン伝導度を示した。

【0024】実施例4

ブロンステッド・ロウリエ酸基を有する高分子膜とイオン性液体の複合膜を使用する燃料電池の製造方法として、PFSA-イオン性液体複合膜を用いた例で説明する。白金担持炭素触媒に、イオン交換容量0.91 meq g^{-1} のPFSA溶液(Nafion溶液、アルドリッチ社製)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)液(アルドリッチ社製、60重量%水分散液)、及び前記調製法で調製したEMITFSIを混合した。混合比は白金担持炭素触媒に対して、PFSA溶液及びPTFE溶液の固形分がそれぞれ20重量%及び10重量%、EMITFSIがPFSA溶液の固形分に対して30重量%とした。この溶液をカーボンペーパー上に塗布し、窒素中にて150℃、30分熱処理を行い電極とした。電極の白金量は2mg cm^{-2} である。2枚の電極を実施例3と同様の方法で作製した電解質膜の両側に配置し、130℃で2分間、0.5MPaでホットプレスしてPFSA系の電極-電解質膜接合体とした。

【0025】次に、ブロンステッド・ロウリエ酸添加イオンゲル膜を用いた燃料電池の製造方法を示す。白金担持炭素触媒に、イオンゲルのモノマーとしてメタクリル酸メチル(MMA、純正化学社製、特級)及びエチレングリコールジメタクリレート(EGDMA、純正化学社製、二級)のモル比1:1混合物、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)液(アルドリッチ社製、60重量%水分散液)、アルコール水混合溶媒、HTf、及びEMITFSIを混合した。混合比は白金担持炭素触媒に対して、前記MMAとEGDMA 1:1混合物及びPTFE溶液の固形分がそれぞれ20重量%及び10重量%、EMITFSIが前記MMAとEGDMA混合物に対して30重量%とした。この溶液に重合開始剤としてベンゾイルパーオキシサイドを前記MMAとEGDMA混合物に対して5重量%添加してカーボンペーパー上に塗布し、白金担持炭素触媒上にイオンゲル膜を形成してイオンゲル系電極とした。電極の白金量は2mg cm^{-2} である。

【0026】イオンゲル系電解質膜は以下の方法で作製した。モノマーとしてメタクリル酸メチル(MMA、純正化学社製、特級)及びエチレングリコールジメタクリレート(EGDMA、純正化学社製、一般)のモル比1:1混合物、HTf、及びEMITFSIを混合しイオンゲル溶液とした。イオンゲル溶液に重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル(和光純薬社製、95%以上)を前記MMAとEGDMA混合物に対して1モル%添加してシャーレに入れ、80°Cで12時間熱処理しイオンゲル系電解質膜とした。電解質膜の厚さは120 μ mとした。イオンゲル系電解質膜の両側にイオンゲル系電極に前記イオンゲル溶液を塗布して、2枚の電極を配置し、80°Cで15分間、0.1MPaでホットプレスして未重合イオンゲル溶液を重合させて電極と電解質膜を接合し、イオンゲル系電極・電解質膜接合体とした。

【0027】これらの電極・電解質膜接合体をグラファイト製のセパレータに収め、乾燥した水素および酸素をそれぞれの電極に供給して発電試験を行った。図1に示す構造の燃料電池を用いた。ステンレス製端板24は絶縁碍子付きのボルト25で締め付け、締め付け圧力は前記燃料電池の面圧が0.2MPaとなるように調節した。この燃料電池に、図1に示すように負荷装置26及び電流計、電圧計を接続し、水素及び酸素をそれぞれ200Ncc/min供給して、発電試験を行った。運転圧力は大気圧とした。PFSA系の電極・電解質膜接合体を用いた場合の発電試験の結果を図11に示す。PFSA溶液としてはNafion溶液を用いた。比較として、EMITFSIを入れないで作製した従来の燃料電池の発電試験結果も併せて示す。従来の燃料電池は電解質膜としてPFSA-イオン性液体複合膜の代わりにNafion117(登録商標)を用いて上記と同様に作製し、70°Cの水蒸気飽和水素、及び酸素を供給した場合、120°Cで乾燥水素及び酸素を供給した場合について測定した。飽和水蒸気ガスは高さ70cm、水温75°Cのバブラーで水素、酸素それぞれを加湿した。従来の燃料電池に水蒸気飽和の水素および酸素を供給した場合と比較して、本発明の燃料電池を120°Cで運転したとき、試験範囲内の電流密度で高いセル電圧が得られた。また、従来の燃料電池に乾燥した水素及び酸素を供給して、120°Cで運転すると、急激にセル電圧が低下した。

【図面の簡単な説明】

【図1】燃料電池の断面を示す図である。a)は固定された燃料電池を示し、上部がアノード(燃料極)側であり、下部がカソード(酸素極)側である。b)はa)の

電極/電解質膜接合体20を表し、上下はa)と同様である。

【図2】従来の燃料電池システムを示す図である。

【図3】本発明の燃料電池システムを示す図である。

【図4】通電試験のための装置を示す図である。

【図5】通電試験の結果を示す図である。縦軸は電流、横軸はセル電圧を示す。

【図6】プロトン伝導度を測定するための装置を示す図である。

10 【図7】EMITFSIに4.7重量%及び14重量%のHTfを混合した2種類のプロトン伝導体のプロトン伝導度を示す図である。縦軸はプロトン伝導度、横軸は温度を示す。

【図8】PFSA-イオン性液体複合膜中に含まれるEMITFSIの量とPFSA溶液のイオン交換容量(カタログ値)との関係を示す図である。

【図9】各種プロトン導電体の重量減少率を示す図である。縦軸は重量減少率、横軸は温度を示す。

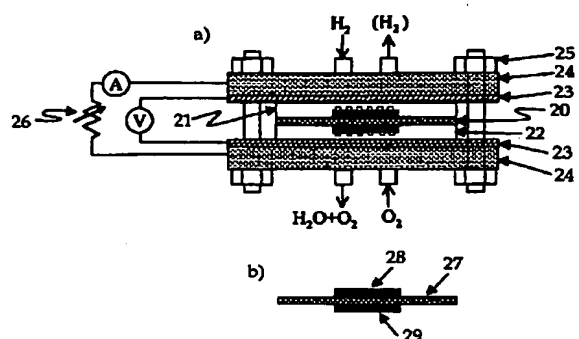
20 【図10】PFSA-EMITFSI複合膜、PFSA-EMITf複合膜及びPFSA膜のプロトン伝導性を示す図である。縦軸はプロトン伝導度、横軸は温度を示す。

【図11】PFSA系の電極・電解質膜接合体を用いた場合の発電試験の結果を示す図である。

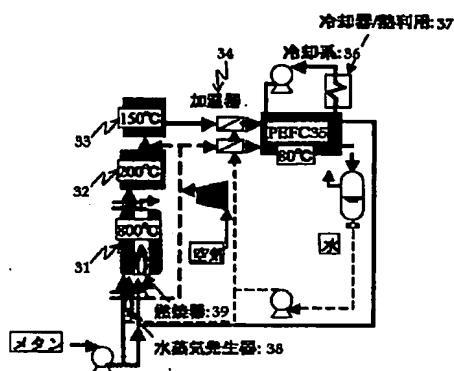
【符号の説明】

- 1 耐熱ガラス製セル
- 2 試料
- 3, 4, 13, 14 電極
- 5, 15, 15' バブリング管
- 6, 12 直流電流
- 16, 16' ルギン管
- 17, 17' 基準極
- 18 ルギン管の距離
- 31 改質器
- 32 シフト反応器
- 33 選択酸化器
- 34 加湿器
- 35 PEFC(固体高分子燃料電池)
- 36 冷却系
- 37 冷却器/熱利用
- 38 水蒸気発生器
- 40 39 燃焼器
- 40 吸収式冷凍機
- 41 熱交換器

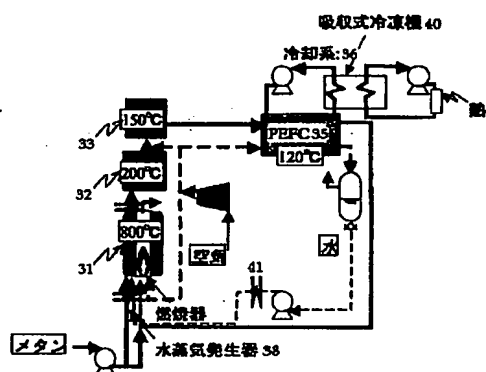
【図1】



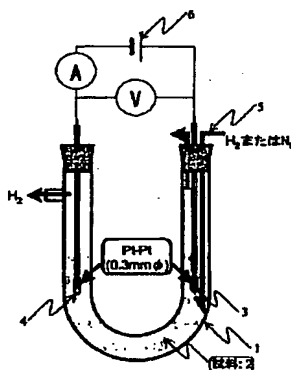
【図2】



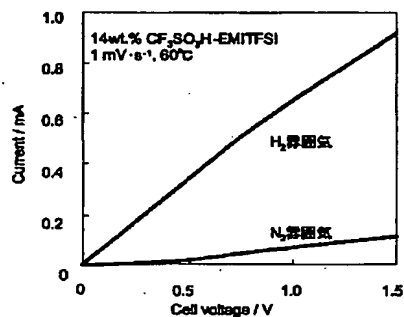
【図3】



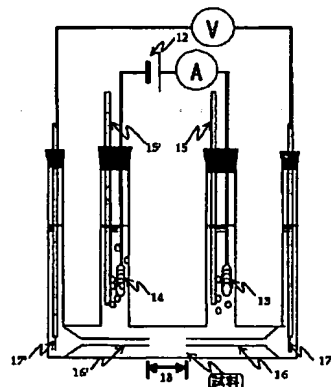
【図4】



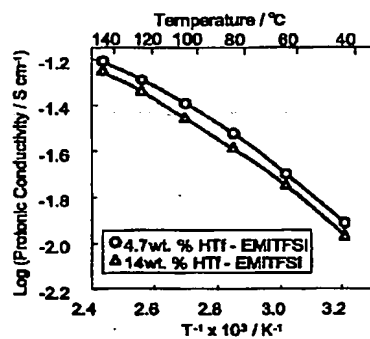
【図5】



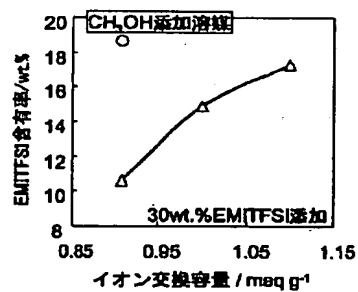
【図6】



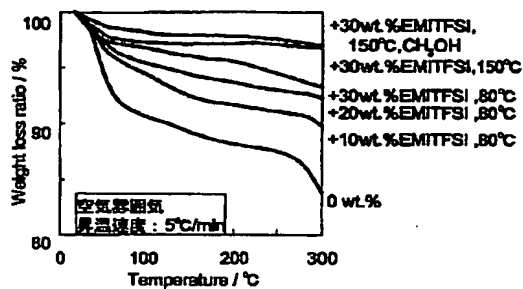
【図7】



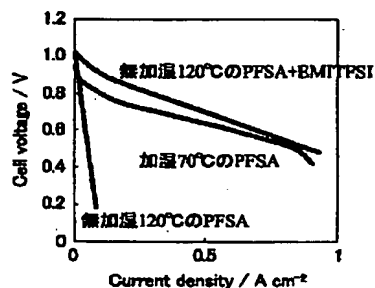
【図8】



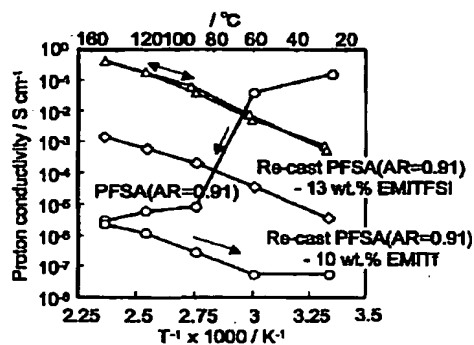
【図9】



【図11】



【図10】



フロントページの続き

(72)発明者 渡邊 正義
神奈川県横浜市西区西戸部町2-190-3
-401
(72)発明者 光島 重徳
神奈川県鎌倉市岡本1188-4-3-403
(72)発明者 竹岡 敬和
神奈川県横浜市港北区太尾町59-4-501
(72)発明者 野田 明宏
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町417-8-
305

(72)発明者 工藤 憲治
神奈川県横浜市港南区上永谷4-4-14
(72)発明者 坂本 良悟
神奈川県横浜市旭区鶴ヶ峰1-46-3-
101
Fターム(参考) 4J011 PA43 PA44 PA45 PA66 PB27
PC02
5G301 CA12 CD01
5H026 AA06 CX05 EE02 EE18 EE19
5H027 AA06 BA01 BA08 BA16 CC06
DD06 KK46

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.